

**Caracterizacion de derivados de lignina: lignina kraft y
lignosulfonatos**

MFN -0687

N CHAMADA:

TITULO: Caracterizacion de derivados de lignina: lignina
kraft y lignosulfonatos

AUTOR(ES): VENICA, A.GRATZL, J.

EDICAO:

IDIOMA: espanhol

ASSUNTO: 02.1. Matéria-Prima Fibrosa

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 16

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 21-26.11.1983

IMPRESSA: Sao Paulo, 1983, ABTCP

PAG/VOLUME: p.415-429, v.2

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 16, 1983, São Paulo, v.2,
p.415-429

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR: lignina

RESUMO: Este trabalho se realizou com o objetivo de fornecer um melhor conhecimento acerca da estrutura dos derivados da lignina, de grande importância industrial: lignina kraft e ligno-sulfonatos. Em especial estes últimos, que permitem substituir em condições vantajosas aos obtidos a partir de licores residuais de processo ao sulfito, pois que se pode controlar seu conteúdo em grupos sulfônicos. Apesar da sulfometilação ser um processo utilizado a nível industrial, poucos estudos foram realizados sobre as substâncias obtidas

CARACTERIZACION DE DERIVADOS DE LIGNINA: LIGNINA KRAFT Y
LIGNOSULFONATOS



Venica, A.*, Gratzl, J.** y Chem-Loung Chem.**
*CICELPA-INTI, ARGENTINA. **DEPARTMENT OF WOOD AND PAPER
SCIENCE, UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA, U.S.A.

INTRODUCCION

Este trabajo se realizó con el objeto de lograr un mejor conocimiento acerca de la estructura de dos derivados de lignina de gran importancia industrial: lignina kraft y lignosulfonatos. En especial estos últimos, que permiten sustituir en condiciones ventajosas a los obtenidos a partir de los licores residuales de procesos al sulfito, debido a que se puede regular su contenido en grupos sulfónicos. A pesar de que la sulfometilación es un proceso utilizado a nivel industrial, pocos estudios se han realizado sobre las sustancias obtenidas.

La RMN-C¹³ ha demostrado ser un arma eficaz para la determinación estructural en ligninas. Este método ha sido empleado por Nimz y Ludermann^(1,2) en el estudio de lignina naturales y por Eldwart y col⁽³⁾ en ligninas sintéticas enriquecidas en C¹³.

También se han estudiado por este medio los productos de su degradación por hongos. En todos los casos la asignación de señales se ha realizado por comparación con el desplazamiento químico respectivo en compuestos estructuralmente relacionados.

Uno de los trabajos más recientes sobre el tema está dedicado a la síntesis de nuevos compuestos modelos y al análisis de sus espectros de RMN-C¹³. Los resultados se han aplicado al estudio de estructuras en ligninas de abetos^(4,5) antes y después de su incubación con hongos.

En el presente trabajo se empleó la RMN-C¹³, complementada por RMN-H¹ y GPC, para la caracterización de los derivados de ligninas antes mencionados. El material de partida fue lignina alcalina industrial sometida a fraccionamiento por extracción líquido-líquido⁽⁶⁾, tomándose la fracción de mayor peso molecular como "lignina kraft purificada". Por sulfometilación de la misma se obtuvieron los lignosulfonatos.

Con el fin de alcanzar una mejor interpretación de los espectros RMN-C¹³ y RMN-H¹ se sintetizaron compuestos modelo cuyos corrimientos químicos fueron asignados y relacionados con los correspondientes a las ligninas en estudio.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Lignina Kraft

La fracción de alto peso molecular obtenida por fracciona-

Trabajo presentado al III Congreso Latino-Americano de Celulosa y Papel - celebrado en Sao Paulo - Brasil, del 21 al 26 de Noviembre de 1983.

miento de la muestra original fue acetilada para lograr su solubilidad en DCCl_3 y así lograr el espectro de RMN- H_1 (Fig.1).

Sobre esta muestra también se obtuvo el análisis elemental (C = 64,4%, H = 5,7%, S = 0,83%, $-\text{OCH}_3$ = 9,5%, $-\text{OCCH}_3$ = 26,0%).

Por combinación de ambas técnicas y dividiendo el espectro en zonas donde encontramos las señales correspondientes a los diferentes tipos de protones, según lo realizado por Lenz⁽⁷⁾ logramos conocer la cantidad de protones de cada tipo que tenemos por cada unidad estructural de C-9.

Rango	1-2	3	4	5	6	7	8	H/C9
	2.49	0.31	0.28	4.85	1.45	3.28	0.68	13.35

Si comparamos estos resultados con los obtenidos para una "MWL" (milled wood lignin) notaremos un aumento de protones pertenecientes a los grupos acetilos aromáticos y alifáticos.

Esto es a causa del clivage sufrido por los α y β éteres en la molécula original durante la cocción con formación de grupos OH libres los que posteriormente sufrirán acetilación. Ellos jugarán un rol importante durante la sulfometilación ya que la presencia de OH fenólicos libres permitirán la incorporación del grupo- $\text{CH}_2\text{-SO}_3$ sobre el anillo benzenico, mientras que los OH alifáticos son proclives a la sulfonación.

El aumento de H aromáticos en la lignina kraft puede ser debido a la presencia de estructuras tipo estilbeno.

El espectro de RMN- C^{13} se muestra en la figura 2 mientras que la asignación de señales a diferentes estructuras se ha tabulado en la Tabla 1.

Si comparamos este espectro con el de una MWL de conífera comprobaremos las siguientes diferencias.

- 1) Señales 1 y 2 a δ 175,0 ppm y δ 167,3 ppm respectivamente indicando la presencia de grupos carboxilos mientras que la ausencia de señales en la región de δ 193 ppm y δ 152 ppm muestra la inexistencia de grupos carbonilos.
- 2) En la zona aromática se nota fundamentalmente la disminución en intensidad de las señales 3 y 7 a δ 149 ppm y δ 135,3 ppm lo que indica una disminución de uniones β -0-4 y la presencia de una señal a 125,9 ppm de procedencia desconocida que podría deberse a C_1 y/o C_6 , cuyo desplazamiento sería posible por cambios en el C_α lo que afecta el desplazamiento químico de los carbonos del anillo aromático.
- 3) También se presentan algunas modificaciones en la región alifática, principalmente la disminución en intensidad de las señales correspondientes a la estructura $\text{Ar-CH(OH)-CH(OAr)-CH}_2\text{OH}$ (C_α = 84,9, C_β = 72,0 y C_γ = 60,4 ppm).

A pesar de lo sostenido por varios autores^(8,9,10) acerca de la condensación de la lignina por reacción con formaldehído, durante el proceso kraft el espectro no presenta ninguna señal a 28 ppm, este desplazamiento químico corresponde al átomo de C de $\text{Ar}-\underline{\text{CH}_2}\text{Ar}$ (Tabla 3).

Pero no debe descartarse la posibilidad de reacción entre la lignina y el formaldehído con introducción del grupo metilol en la posición 5 de aquellos anillos bencénicos cuyos OH fenólicos estén libres. Esta posibilidad está dada por la presencia e intensidad de la señal a 62,8 ppm indicando la presencia de ese grupo funcional.

En cuanto a estructuras de tipo estilbeno es necesaria la síntesis de nuevos compuestos modelos para la asignación correcta de señales características a este tipo de estructura.

LIGNOSULFONATOS

Los lignosulfonatos fueron obtenidos por sulfometilación de la lignina kraft según el método utilizado por Gaslini⁽¹¹⁾, el que proporciona un material soluble, que fue liberado de los iones inorgánicos y de los posibles ácidos orgánicos formados durante la reacción por resinas de intercambio iónico.

La solución resultante fue titulada conductimétricamente (Figura 3) con el fin de lograr la neutralización de los grupos sulfónicos y evitar de esta forma la autohidrólisis de la muestra durante el secado.

También por este análisis vemos que el producto obtenido tiene una proporción de 1,97 meq SO_3^-/gr lo que corresponde a 6,3% de S en forma de ácido sulfónico.

Este porcentaje es menor al obtenido por análisis elemental (C = 51,49%, H = 4,90%, S = 6,82%) lo que significa que a pesar de los tratamientos sufridos por la lignina durante su fraccionamiento y posterior sulfometilación sigue subsistiendo azufre unido orgánicamente durante el proceso de cocción.

El espectro de RMN- H_1 (Figura 4) se obtuvo sobre una muestra acetilada y metilada debido a que no solamente se deben esterificar los OH alifáticos y fenólicos sino también los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$.

Del análisis del espectro junto a la composición elemental no se obtuvo mucha información ya que la introducción de los grupos $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{CH}_2\text{OH}$ impide el cálculo de la fórmula en base a C-9.

Pero por comparación de la relación entre los H pertenecientes a los grupos acetilos alifáticos y aromáticos en la lignina alcalina y en los lignosulfonatos 0,44 y 0,38 respectivamente, comprobamos una disminución en la cantidad de OH alifáticos debido a su sulfonación a pesar de la incorporación de grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ en anillos aromáticos.

De los datos que se hallan en Tabla 2 donde se tabularon los desplazamientos químicos de los distintos protones de

los compuestos modelos sintetizados, se desprende que los H del grupo- $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ se ubican dentro de la región 5 de acuerdo a la división del espectro según W. Glasser y colaboradores⁽¹²⁾.

En la tabla 4 se hallan tabulados los desplazamientos químicos para C^{13} de los compuestos modelos sintetizados, con los cuales podemos analizar los cambios operados en la lignina kraft durante su sulfometilación por comparación de su espectro de RMN- C^{13} con el de los lignosulfonatos obtenidos.

El espectro de estos (Figura 5) se obtuvo bajo la forma de sus sales de sodio.

Los principales cambios observados en los espectros son los siguientes:

- 1) En la zona perteneciente a los desplazamientos químicos del C carboxílico aparecen mayor cantidad de picos y con mayor intensidad.
- 2) Aparición de picos a δ 143 ppm y δ 144 ppm debido al C-4 en el anillo que ha sufrido sustitución.
- 3) El incremento de la intensidad de las señales a δ 124 ppm se debe al desplazamiento del C-6, lo que se corrobora por la disminución en intensidad del pico a 119 ppm.
- 4) La aparición de señales a 121 ppm y la disminución en intensidad de la señal a 115 ppm está indicando el desplazamiento hacia campos más bajos que sufre el C-5 al ser sustituido su H por un grupo- $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

Estas diferencias pueden ser explicadas por la influencia del grupo $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ sobre los átomos de C del anillo aromático. Lo que resulta en un suave apantallamiento del C-4 como así también un desapantallamiento de los C-5 y C-6.

En la zona del espectro perteneciente a los C alifáticos las diferencias son menos claras a excepción del aumento en intensidad de las señales a δ 60,3 ppm y δ 63,0 ppm. La primera nos indica la presencia de grupos metilol formados por reacción del formaldehído en la posición 5 de los anillos fenólicos, los que no sufrieron una posterior sulfonación.

La señal a campos más altos se debería a C- γ unidos a grupos- SO_3H teniendo en C- β grupos polares como sustituyentes.

Las señales del C perteneciente al grupo- $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ se superponen con las del grupo metoxilo por lo que no podemos determinar exactamente sus posiciones.

Tampoco en este espectro encontramos señales a campos más altos que 35 ppm. indicando la ausencia de estructuras de difenil metano a pesar de la presencia de formaldehído a pH 11-12 durante la sulfometilación. De esto se infiere que la activación de la posición 5 por ionización del OH fenólico alcanza sólo para la formación del grupo metilol pero es insuficiente para la formación del puente- CH_2 -. Con esto corroboramos lo dicho anteriormente acerca de la no repolimerización de la lignina, durante el proceso kraft, por acción del aldehído fórmico.

Que la presencia del grupo OH fenólico libre es necesaria para la formación del grupo- $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ se comprobó al realizar la sulfometilación de compuestos con dicho grupo eterificado con los que no se obtuvo ningún resultado. A excepción de la obtención del compuesto D (Tabla 3) donde la sulfonación se llevó a cabo sobre la cadena alifática.

Durante la síntesis de este compuesto se produjo la hidrólisis de un enlace $\beta\text{-O-4}$ adyacente a un grupo carbonilo.

Reacciones de este tipo son imposibles en la lignina debido a la ausencia de grupos carbonilos. Esto junto a la ausencia de buenos grupos salientes sobre C- α debido al clivaje sufrido por los α aril éteres durante el pulpado y la relativa estabilidad de los aril éteres remanentes en la lignina kraft hacen que esta adquiera hidrofiliicidad sólo por la presencia de los grupos- SO_3H sin que su peso molecular disminuya por clivaje de algunas uniones.

Esto se comprobó por cromatografía en gel (Figura 6), con lo que se obtuvo la distribución de pesos moleculares de ambas muestras, siendo idénticas.

También se cromatografiaron las muestras cuyos grupos polares estaban esterificados con lo que se vió que a pesar de usar como solvente 0,1M ClLi en dimetilformamida para evitar asociaciones moleculares, estas no son totalmente eliminadas.

REFERENCIAS

- 1) H-D. Ludermann and H.H. Nimz; Makromol.Chem., 175, 2293, (1974).
- 2) H.H. Nimz and H-D. Ludermann; Makromol. Chem. 175, 2575, (1974).
- 3) Von P. Ellwardt, K. Haider and L. Ernst; Holzforschung, 35, 103, (1981).
- 4) M.G.S. Chua, Ch-L. Chem, H-M. Chang and T.K. Kirk; Holzforschung. 36,165, (1982).
- 5) Ch-L. Chem., M.G.S. Chua, J. Evans, H-M. Chang and T.K. Kirk; Holzforschung. 36,239, (1982)
- 6) K.Lundsquist and T.K. Kirk, Tappi, 63(1), 80 (1980)
- 7) B.L.Lenz; Tappi, 51(11), 511 (1968).
- 8) K.V. Sarkanen y C.H. Ludwig, Lignins, p.662, Willey Interscience, New York, 1971.
- 9) J. Gierer, Svensk Pappetidn, 73, 571 (1970)
- 10) J. Gierer, Holzforschung, 36(1), 43 (1982).
- 11) F. Gaslini; Tappi, 41(9), 162A (1958).
- 12) W.G. Glasser, J.S. Gratzl, J.J. Collins, K. Forss and J.L. McCarthy, Macromolecules, 8, 565 (1975).
- 13) W.Y. Connors; Holzforschung, 32(4), 145 (1978).
- 14) M. Vichhauser geb. Ammerbaner, Ph. D. Thesis, Univ. of Viena, (1969).

TABLA 1

Asignación de señales y desplazamientos químicos en el
espectro de RMN-C¹³ de la lignina kraft

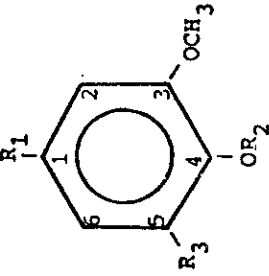
Nº de la señal	Desplazamiento químico en δ	Intensidad	Asignación
1	175,0	MD	$\overline{\text{COOH}}$ en Ar-CH(OH)-COOH
2	167,3	MD	$\overline{\text{COOH}}$ en Ar-COOH
3	149,2	M	$\overline{\text{C-4}}$ en el grupo 4-O-alquíl guaiacilo con α -CH(OH)-C
4	147,4	F	$\overline{\text{C-3}}$ en el grupo guaiacilo δ $\overline{\text{4-O}}$ -alquíl guaiacilo con α -CH(OH)-C
5	145,5	M	$\overline{\text{C-4}}$ en el grupo guaiacilo con α -CH(OH)-C
6	144,8	M	$\overline{\text{C-4}}$ en el grupo guaiacilo con α -CH(OH)-C
7	135,3	D	$\overline{\text{C-1}}$ en el grupo 4-O-alquíl guaiacilo con α -CH(OH)-C
8	132,3	D	$\overline{\text{C-1}}$ en 4-O-alquíl Ar-CH ₂ -C
9	131,5	D	$\overline{\text{C-1}}$ en Ar-CH(OH)-COOH
10	128,4	M	$\overline{\text{C}\alpha/\beta}$ en Ar-CH=CH-C
11	125,9	M	Desconocido
12	124,2	D	$\overline{\text{C-1}}$ en 4-O-alquíl Ar-COOH
13	119,8	M	$\overline{\text{C-6}}$ en el grupo guaiacilo con α -CH(OH)-C
14	115,4	F	$\overline{\text{C-5}}$ en el grupo guaiacilo con α -CH(OH)-C

N° de la señal	Desplazamiento químico en δ	Intensidad	Asignación
15	111,7	M	C-2 en el grupo guaiacilo con α -CH(OH)-C
16	97,0	MD	Desconocido
17	92,3	MD	C- α en unidades fenilcumaran
18	84,8	D	C- β en Ar-CH(OH)-CH(OAr)-CH ₂ OH
19	76,9	D	Desconocido
20	75,0	MD	C- α en Ar-CH(OH)-CH(OAr)-CH ₂ OH
21	73,2	MD	C- β en Ar-CH(OH)-CH ₂ (OAr)-4-COOH)
22	72,4	D	C- α en Ar-CH(OH)-COOH
23	72,0	D	C- α en Ar-CH(OH)-CH(OAr)-CH ₂ OH
24	70,7	D	C- α en Ar-CH(OH)-CH ₂ (OAr)-4-COOH)
25	62,8	D	CH ₂ OH unido a C-5 de unidades guaiacilo
26	61,3	D	C- γ en unidades fenilcumaran
27	60,4	D	C- γ en Ar-CH(OH)-CH(OAr)-CH ₂ OH
28	55,7	MF	CH ₃ O ⁻ en unidades guaiacilo

MD= muy débil, D= débil, M= Media, F=Fuerte, MF=Muy fuerte.

TABLA 2

Asignación de los desplazamientos químicos en los espectros RMN-H¹ de los compuestos modelos

		Sustituyentes					
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₃		
		A	B	C	D	E	
	R ₁	-CH(SO ₃ ⁻)-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -SO ₃ ⁻	
	R ₂	-H	-H	-H	-H	-H	
	R ₃	-CH ₂ -SO ₃ ⁻	-CH ₂ -SO ₃ ⁻	-CH ₂ -SO ₃ ⁻	-H	-H	
	α	3,5(t)	2,45(t)	2,43(t)	2,42(t)	3,95(s)	6,60-6,82
	β	1,5-2(m)	1,6(t)	1,52(t)	1,55(sex)	4,01(s)	6,60-6,75
γ	0,51(t)	3,40(t)	0,77(t)	0,85(t)	4,11(s)	6,70-6,86	
δ			4,00	4,75(t)	1,11	6,85-7,67	
ε				1,55(sex)	3,90(s)	6,48-6,62	
ζ							
η							
θ							
ι							
κ							
λ							
μ							
ν							
ξ							
ο							
π							
ρ							
σ							
τ							
υ							
φ							
χ							
ψ							
ω							
α'							
β'							
γ'							
δ'							
ε'							
ζ'							
η'							
θ'							
ι'							
κ'							
λ'							
μ'							
ν'							
ξ'							
ο'							
π'							
ρ'							
σ'							
τ'							
υ'							
φ'							
χ'							
ψ'							
ω'							
α''							
β''							
γ''							
δ''							
ε''							
ζ''							
η''							
θ''							
ι''							
κ''							
λ''							
μ''							
ν''							
ξ''							
ο''							
π''							
ρ''							
σ''							
τ''							
υ''							
φ''							
χ''							
ψ''							
ω''							

(2) singlete, (d) duplete, (t) triplete, (sex) sextuplete, (m) multiplete.

TABLA 3

Asignación de los desplazamientos químicos en los espectros RMN-C¹³ de compuestos modelos.

	α	3	γ	1	2	3	4	5	6	-OCH ₃	-CH ₂ -
A	67,3	24,6	12,3	129,5	112,5	148,1	144,1	121,2	124,6	56,0	53,8
B		31,4	60,4	132,9	111,8	148,7	143,3	122,1	123,7	55,9	54,3
C		38,2	24,4	13,9	132,8	111,7	143,3	122,0	123,7	55,9	54,4
D		194,9	71,2	52,0	129,7	110,6	152,2	111,7	122,8	55,6	
E		37,2	24,5	13,6	132,1	109,7	141,9	127,2	121,9	55,7	28,9

FIGURA 1

Espectro de RMN- H^1 de la lignina kraft

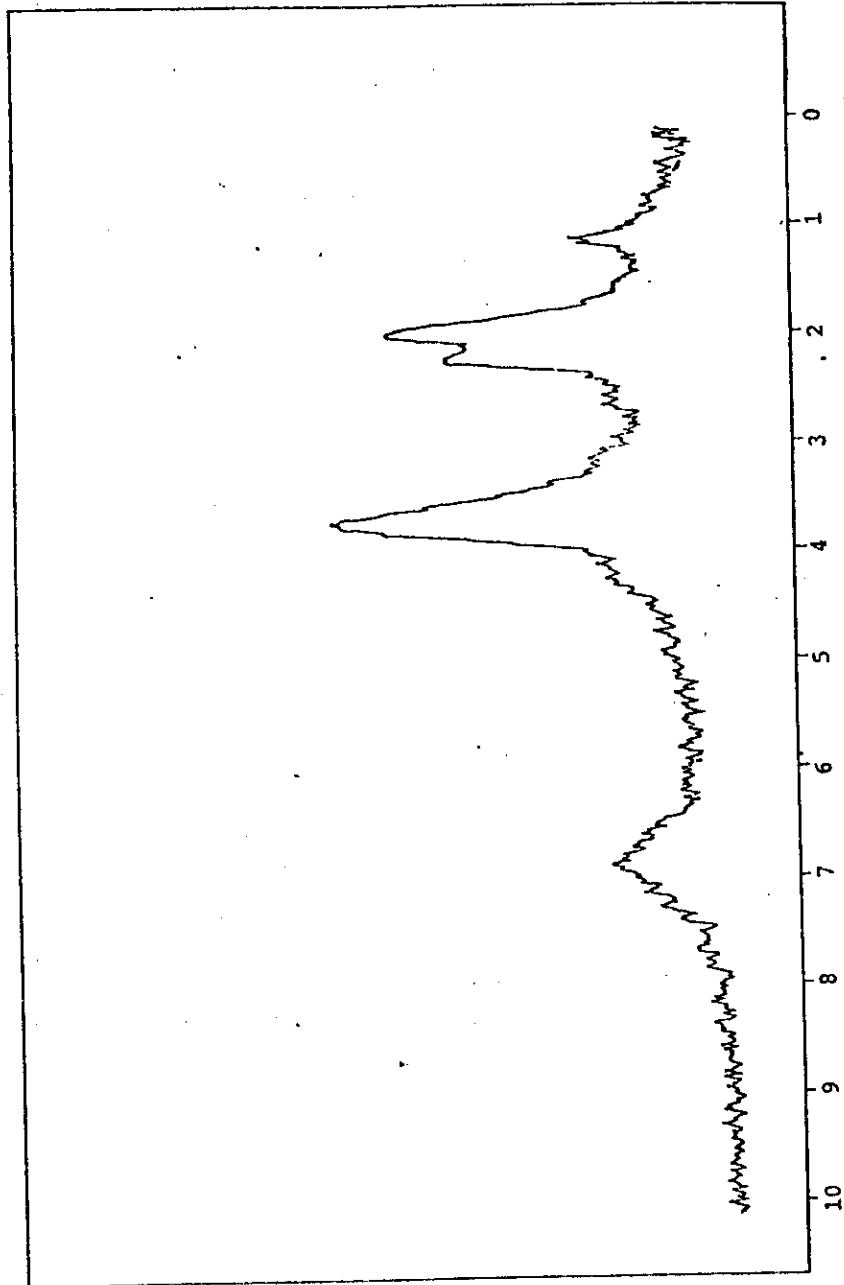


FIGURA 2

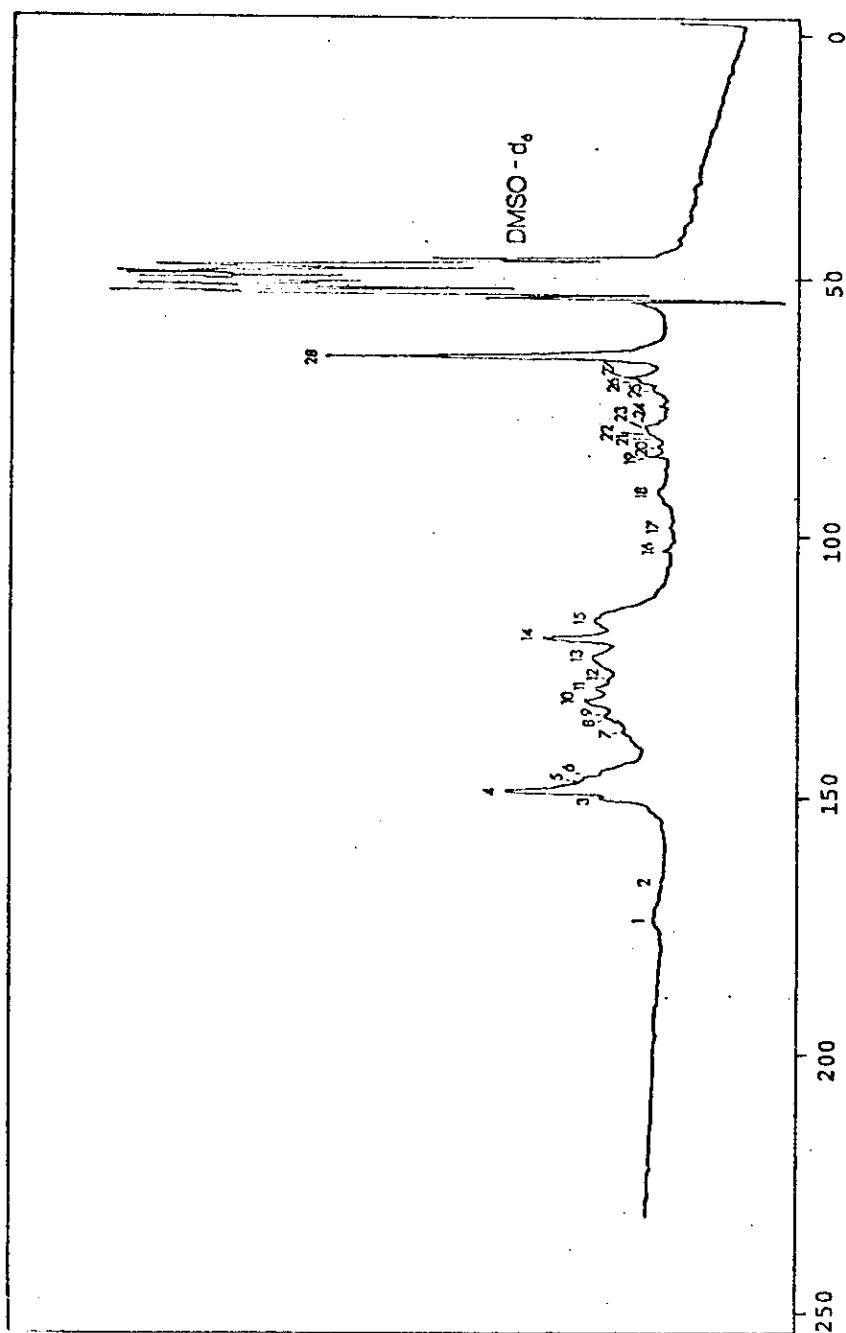
Espectro de RMN-C¹³ de la lignina kraft

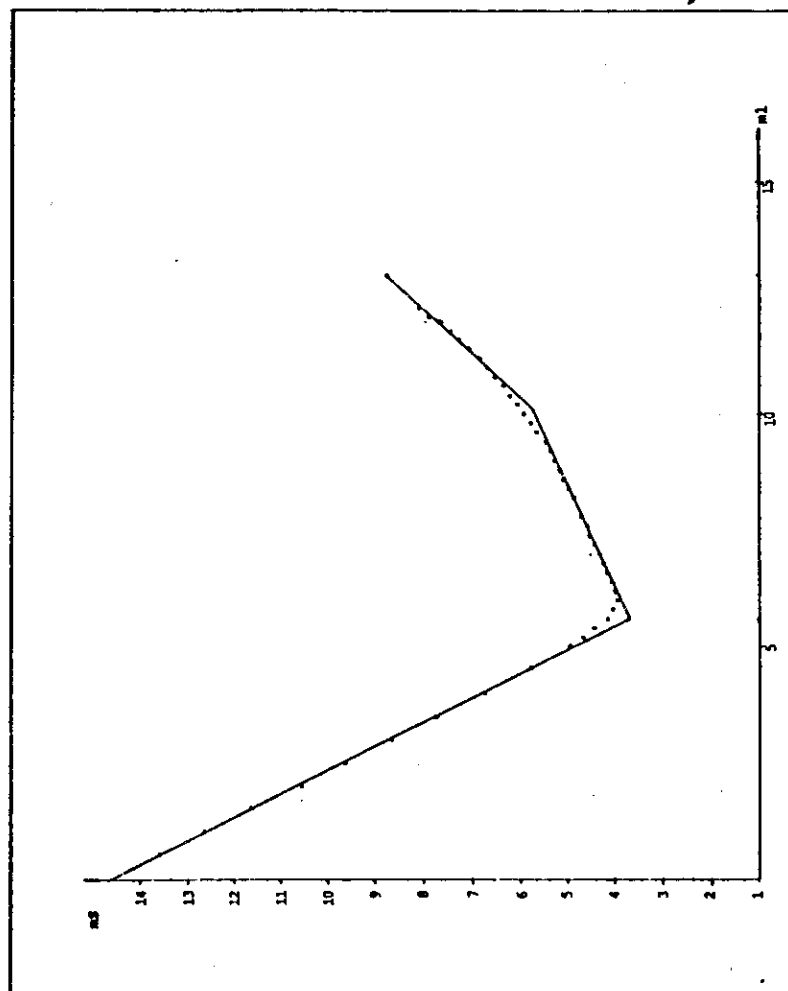
FIGURA 3Curva a Titulación Conductimétrica

FIGURA 4
Espectro de RMN- H^1 de lignosulfonatos

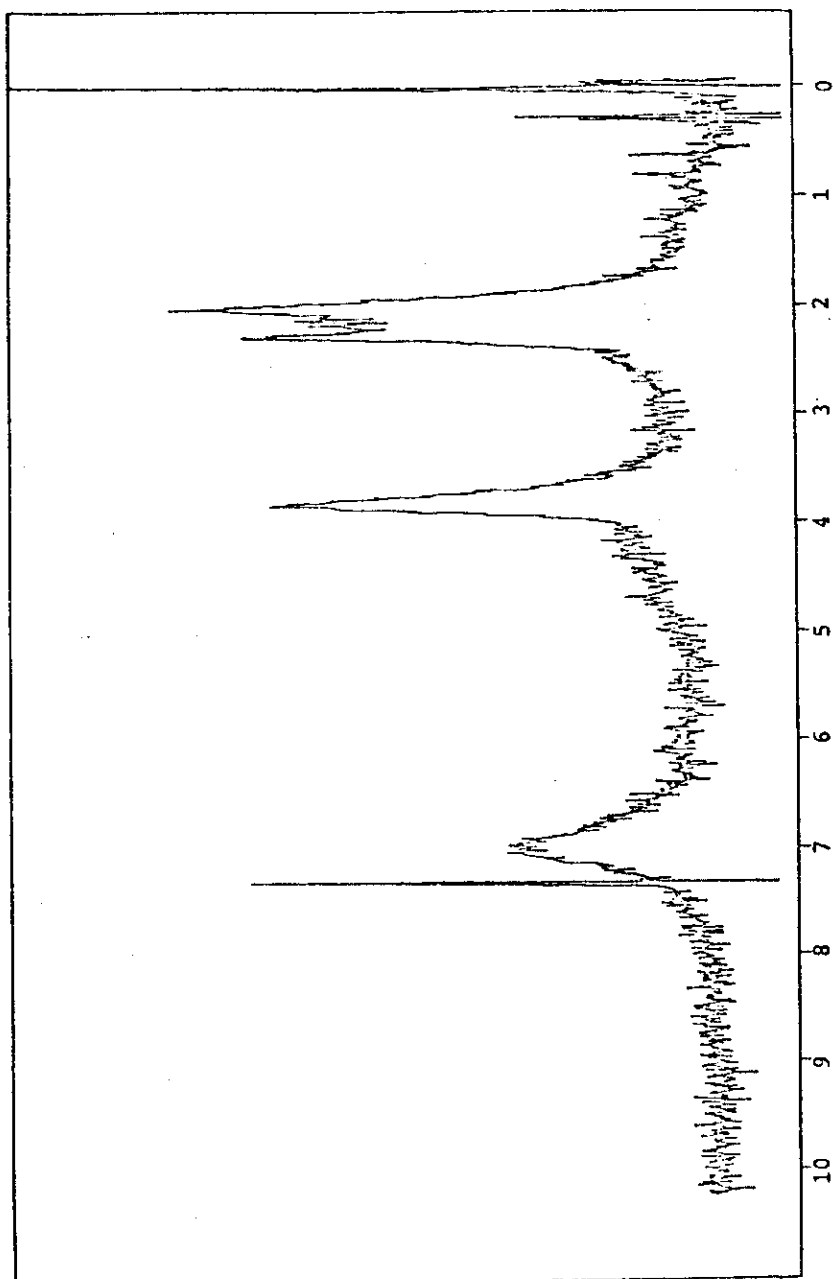


FIGURA 5
Espectro de RMN-C¹³ de lignosulfonatos

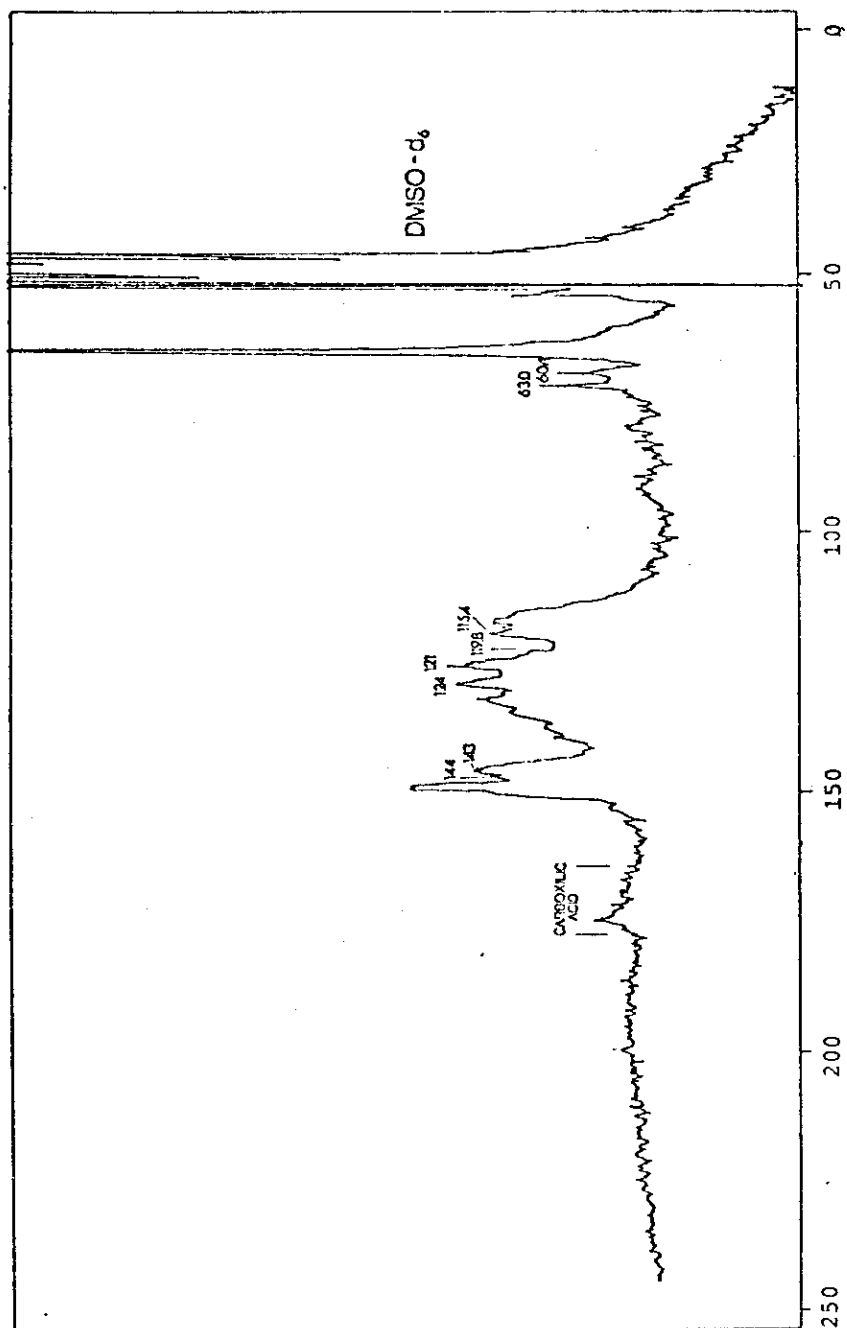


FIGURA 6

CPG de lignina kraft y lignosulfonatos en Sephadex LH-60
utilizando 0,1M CILI/DMF como solvente

